

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E
CIÊNCIA DE MATERIAIS**

ANDRÉ CÉSAR BENTO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ESPUMAS VÍTREAS CONTENDO TiO_2 E
UTILIZANDO HIDRÓXIDO DE SÓDIO COMO AGENTE ESPUMANTE**

Ponta Grossa
2012

ANDRÉ CÉSAR BENTO

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ESPUMAS VÍTREAS CONTENDO TiO_2 E
UTILIZANDO HIDRÓXIDO DE SÓDIO COMO AGENTE ESPUMANTE

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa, como requisito parcial para a obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE MATERIAIS.

Orientador: Prof^o. Dr. Sergio Mazurek
Tebcherani

Ponta Grossa

2012

B478s Bento, André César
 Síntese e caracterização de espumas vítreas contendo TiO_2 e
 utilizando hidróxido de sódio como agente espumante / André César
 Bento. Ponta Grossa, 2012.
 44 f.

 Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais),
 Universidade Estadual de Ponta Grossa.
 Orientador: Prof. Dr. Sergio Mazurek Tebcherani.

 1. Espuma vítrea. 2. Agente espumante. 3. Vidro Reciclado.
 Hidróxido de sódio. 4. Dióxido de titânio. I. Tebcherani, Sergio
 Mazurek. II. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Mestrado em
 Engenharia e Ciência de Materiais. III. T.

CDD: 666.104.2

ANDRÉ CÉSAR BENTO

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ESPUMAS VÍTREAS CONTENDO TiO_2
E UTILIZANDO O HIDRÓXIDO DE SÓDIO COMO AGENTE ESPUMANTE.

Dissertação apresentada para obtenção do título de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa. Área de Desenvolvimento e Caracterização de Materiais.

Ponta Grossa, 10 de abril de 2012



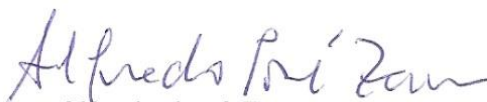
Sergio Mazurek Tebcherani

Prof. Dr. da Universidade Estadual de Ponta Grossa.



Sergio da Silva Cava

Prfo. Dr. da Universidade Federal de Pelotas



Alfredo José Zara

Prof. Dr. da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Dedico este trabalho aos meus pais que depositaram em mim confiança em toda a jornada de empenho e dedicação para que eu tivesse uma educação de qualidade.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Dr. Sergio Mazurek Tebcherani a orientação, paciência e apoio durante a execução deste trabalho.

Aos meus pais o apoio, confiança e dedicação que depositaram em mim nessa empreitada.

Em especial a minha namorada Juliana que aguentou dias de mau humor, dias em que a diversão teve que ficar de lado, a sua compreensão e apoio em todos os momentos, desde os melhores aos piores.

Aos meus colegas de mestrado e grupo de pesquisa que transformaram o decorrer desta jornada em momentos de alegria e diversão devido ao grande bom humor. Sem esquecer o cafezinho feito pela D. Ana, a qual sempre nos recebeu com extremo bom humor, sempre amável com um ar maternal.

Aos técnicos responsáveis pelos equipamentos, em especial ao Dr. Milton a paciência e disposição em servir.

Aos meus amigos o apoio, o incentivo e a compreensão nos momentos em que não pude comparecer a eventos por motivos de trabalho, em especial ao meu grande amigo Bruno (Júlio Batista) que sempre esteve presente nos momentos mais decisivos, sempre apoiando e incentivando.

RESUMO

Neste trabalho foi realizado um estudo sobre a ação do hidróxido de sódio como agente formador de espuma vítrea usando resíduos de vidro em sua composição. Para a síntese, investigou-se a variação da temperatura, da taxa de aquecimento e do tempo de sinterização. Utilizando-se a técnica de porosimetria de mercúrio, para estimar a densidade e o tamanho médio de poros. A morfologia das espumas vítreas foi avaliada através da microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (FEG) e as fases das espumas vítreas foram caracterizadas pelas técnicas de difração de raios X e a composição química estimada usando fluorescência de raios X.

Palavras-chave: Espuma vítrea. Agente espumante. Porosidade. Hidróxido de sódio. Dióxido de titânio. Vidro reciclado.

ABSTRACT

In this work, the effect of sodium hydroxide as a glass foaming agent using glass waste in the foam formulation was performed. During the synthesis process, the variation of temperature, heating rate and sintering time was investigated. Sample density and average pore sizes were estimated using mercury porosimetry. The morphology of the glass foams were evaluated using scanning electron microscopy, phase formation was studied using X-ray diffraction, and chemical composition was estimated using X-ray fluorescence. As a result, glass foam with hierarchical density.

Keywords: Foam glass. Foaming glass. Porosity. Sodium hydroxide. Titanium dioxide. Recycled glass.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fotografia de espumas de vidro preparada a 850 ° C por 4 h, (# 6: vidro + AlN; # 8: vidro + AlN + TiO ₂ ; # 9: vidro + AlN + resíduo de aço).	18
Figura 2 - Relação de diâmetro médio de poros vs a concentração de NaOH nas espumas cerâmicas.....	26
Figura 3 - Relação da densidade em função da concentração de NaOH nas espumas cerâmicas.	27
Figura 4 - Relação da porosidade relativa em função da concentração de NaOH nas espumas cerâmicas.....	28
Figura 5 - Micrografias de espumas de vidro sinterizadas a 800°C durante 60 minutos com taxa constante de aquecimento de 15 °C/minutos contendo, 20 % em massa de TiO ₂ e variando a massa de NaOH em: (a) 3 %, (b) 5 %, (c) 7 %, (d) 9 %, (e) 11 %, (f) 13 %, (g) 15 % e (h) 17 %.....	29
Figura 6 - Difrátograma de raios X da espuma cerâmica contendo 17 % em massa de NaOH, sinterizada a 800 °C durante 60 minutos com taxa constante de aquecimento de 15 °C/min.....	31
Figura 7 - Diâmetro médio de poros em função da taxa constante de aquecimento para amostras sinterizadas a 800 °C durante 60 minutos contendo 11 % em massa de NaOH.	33
Figura 8 - Micrografias de espumas de vidro sinterizadas a 800 °C durante 60 minutos composta por 11 % em massa de NaOH e 20 % em massa de TiO ₂ com variação na taxa constante de aquecimento em: (a) 5 °C/minuto, (b) 10 °C/minuto, (c) 15 °C/minuto, (d) 20 °C/minuto, (e) 25 °C/minuto e (f) 30 °C/minuto.	34
Figura 9 - Porosidade relativa em função da taxa constante de aquecimento para amostras sinterizadas a 800 °C durante 60 minutos contendo 11 % em massa de NaOH.....	35
Figura 10 - Micrografias de espumas de vidro sinterizadas a 800 °C durante composta por 11 % em massa de NaOH e 20 % em massa de TiO ₂ com taxa constante de aquecimento de 15 °C/minuto durante um patamar de: (a) 15 minutos (b) 30 minutos, (c) 45 minutos, (d) 60 minutos, (e) 90 minutos e (f) 120 minutos.	37

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Porosimetria de mercúrio para diferentes concentrações de hidróxido de sódio.	25
Tabela 2 - Resultados de análises pela técnica de fluorescência de raios X para as fases reagentes de NaOH, vidro plano comercial, TiO ₂ e a espuma vítrea cerâmica obtida através da sinterização com 17 % em massa de NaOH, a 800 °C com taxa constante de aquecimento de 15 °C/minuto durante 60 minutos.	31

LISTA DE SÍMBOLOS

DRX	Difração de Raios X
FRX	Fluorescência de Raios X
FEG	Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Resolução (Field Emission Gun)

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	5
RESUMO.....	6
ABSTRACT	7
LISTA DE FIGURAS	8
LISTA DE TABELAS	9
LISTA DE SÍMBOLOS	10
SUMÁRIO	11
1 INTRODUÇÃO.....	12
2 OBJETIVOS	14
2.1 Objetivo Geral.....	14
2.2 Objetivos Específicos	14
3 REVISÃO DE LITERATURA.....	15
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	24
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	25
6 CONCLUSÕES.....	39
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	40
REFERÊNCIAS.....	41

1 INTRODUÇÃO

As cerâmicas porosas apresentam grande interesse científico devido as suas propriedades, tais como, a baixa densidade, a baixa condutividade térmica, a alta permeabilidade a gases e líquidos, a grande área de superfície, a forte resistência ao choque térmico, a refratariedade e a elevada rigidez mecânica.

De acordo com essas propriedades, as cerâmicas porosas podem ser aplicadas em processos de filtro, catálise, isolamento térmico, implantes biomédicos, queimadores de gás, eletrodos de células combustíveis, pré-forma de compósitos metal-cerâmica, estruturas de absorção de impacto, cristais fotônicos, sensores de gás, entre outras.

Uma modalidade de cerâmica porosa é a espuma de vidro.

A espuma de vidro é um material bastante explorado no domínio de engenharia civil como isolante térmico auxiliando na economia de energia, bem como, para proteger os componentes estruturais da umidade, do fogo e da erosão em uma ampla faixa de temperatura.

A técnica mais comum de produção de espuma de vidro é o método da réplica, que envolve o recobrimento de uma esponja polimérica de células abertas com uma suspensão cerâmica. Após as etapas de calcinação para eliminação do polímero e da sinterização, tem-se uma réplica da esponja em cerâmica.

Atualmente a espuma de vidro é fabricada através do processo de sinterização, que é realizado a temperaturas muito mais baixas que o processo inicial de introdução direta de gases no vidro fundido.

Outra vantagem do método atual de produção de espuma de vidro está associado a reciclagem do vidro moído, haja visto que, dezenas de milhões de toneladas de resíduos de vidro são gerados anualmente em todo o mundo e grande parte deles contém impurezas que dificultam a reutilização.

Em alguns casos, a substituição do vidro puro por resíduos de vidro é quase completa, de modo que a produção de espumas de vidro pode ser considerada uma forma eficaz de reciclagem de um grande número de produtos de vidro, compreendendo desde o borosilicato da indústria química até mesmo o vidro da lâmpada fluorescente e tubos de raios catódicos encontrado em televisores mais antigos.

Desta forma, a proposta deste trabalho consiste na síntese de uma espuma de vidro reciclável com NaOH envolvendo as variáveis da temperatura, da taxa constante de aquecimento e do tempo de sinterização.

2 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivos:

2.1 Objetivo Geral

Sintetizar espuma de vidro reciclável com NaOH observando os efeitos da temperatura, da taxa constante de aquecimento e do tempo de sinterização

2.2 Objetivos Específicos

Preparar espuma de vidro, através da reação entre resíduos de vidro moído e hidróxido de sódio.

Investigar a influência da concentração de NaOH na síntese da espuma de vidro.

Estudar as variáveis de sinterização, tais como, temperatura, taxa de aquecimento e tempo de aquecimento na formação da espuma de vidro.

Caracterizar a composição e a pureza da espuma de vidro pelas técnicas de difração de raios X e fluorescência de raios X.

Determinar a porosidade e a densidade por técnica de porosimetria de mercúrio.

Comparar a morfologia da espuma de vidro por técnica de microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (FEG) de acordo com as variáveis de sinterização e concentração de NaOH.

3 REVISÃO DA LITERATURA

A evolução do desenvolvimento tecnológico e o progressivo aumento de consumo de produtos industrializados fizeram da reciclagem uma questão ambiental fundamental para os dias de hoje, seja pela redução dos recursos naturais, seja pelo aumento dos resíduos sólidos. Os vidros e seus derivados estão entre os materiais que atraem grande interesse no conceito de reciclagem. Em muitos países desenvolvidos já existem projetos comunitários de recolhimento e reciclagem de resíduos de vidro [1].

Uma das possibilidades de reciclagem de resíduos de vidro consiste na produção de cerâmicas porosas.

A cerâmica porosa produzida a partir do vidro vem tendo cada vez mais aceitação nas aplicações de isolamento de telhados, paredes, pisos e tetos, devido às propriedades de baixa condutividade térmica e de resistência mecânica, mesmo em altas temperaturas. A cerâmica porosa a partir do vidro é uma substância inorgânica, que ganhou ampla aceitação como um material de isolamento nas indústrias de processamento de produtos químicos e petroquímicos [2].

As matérias-primas para produção de cerâmicas porosas são as mais variadas, podendo ir desde as cinzas como subproduto da combustão de carvão em usinas de energia [3] até o vidro comum proveniente de resíduos da indústria automobilística, com o objetivo de ser usado como anteparo fotocatalítico [4].

Fernandes e colaboradores [1] também obtiveram cerâmicas porosas de vidro utilizando a cinza proveniente de usinas térmicas e o resíduo de vidro como principais matérias-primas.

Outros estudos [5, 6] empregaram resíduos de vidro de tubo de raio catódico, o qual apresenta metais pesados em sua composição, para a produção de cerâmicas porosas.

O desenvolvimento da cerâmica altamente porosa tem despertado grande interesse nos últimos anos [7].

As cerâmicas porosas estão associadas a algumas propriedades específicas características, tais como, a alta área superficial, a alta permeabilidade a gases e líquidos, a estabilidade em alta temperatura, o baixo peso e a baixa condutividade térmica. Essas propriedades específicas habilitam as cerâmicas porosas para

confeções de filtros para metais fundidos e gases quentes, de componentes estruturais de baixa densidade, de eletrodos, de sensores, de reatores, de portadores de catalisador, de queimadores radiantes, assim como, de implantes porosos na área de biomateriais [8].

Em geral, cerâmicas porosas podem ser divididas em duas categorias: cerâmica reticulada e cerâmica de espuma. A cerâmica reticulada consiste de vazios interligados, rodeados por uma rede de suportes de cerâmica [9]. Geralmente a cerâmica reticulada é fabricada por infiltração e replicação de um pré formato em espuma polimérica [10].

A espuma cerâmica envolve a dispersão de um gás na forma de bolhas em uma suspensão cerâmica.

A espuma cerâmica é uma classe específica de material poroso que consiste de uma matriz tridimensional de células poliédricas, com dimensão linear média variando de 10 μm a 7 mm [11].

Existem duas abordagens básicas que dizem respeito a geração de gás na suspensão cerâmica, uma delas é a incorporação de um gás externo por processos mecânicos de injeção de um fluxo de gás ou aplicação de um agente propulsor de aerossóis e a outra é a evolução de um gás *in situ* [12].

Na maioria dos casos é necessária a adição de um surfactante para reduzir a tensão superficial das interfaces gás-líquido estabilizando as bolhas de gás durante o processo de geração da espuma [12].

A espuma de vidro geralmente é obtida pela ação de um agente gerador de gás chamado gaseificador ou agente espumante, principalmente composto de carbono ou substâncias carbonatadas [13].

Essa mistura de pó de vidro, agente espumante e ocasionalmente outros agentes minerais é aquecida a uma temperatura na qual, a evolução de gás do agente espumante, ocorre dentro de uma massa piroplástica das partículas de vidro amolecido submetidos à sinterização de fluxo viscoso. O gás liberado leva a uma infinidade de pequenas bolhas esféricas inicialmente que sob o aumento da pressão do gás expandem-se para uma estrutura de espuma de células poliédricas, que após o resfriamento do vidro constituem os poros da espuma de vidro [13].

Em geral, qualquer vidro preferencialmente na forma de pó, pode ser transformado em uma espuma pela adição de substâncias adequadas, como na

adição de agentes espumantes que geram produtos gasosos de decomposição ou reação a temperaturas acima de sua temperatura de amolecimento.

Se a geração de gás ocorre em temperaturas abaixo do ponto de amolecimento, o pó de vidro ainda não sinterizado tem porosidade fechada e os produtos gasosos não podem ser retidos da massa [1, 14].

Se a geração de gás ocorre quando a viscosidade do vidro é muito baixa, os produtos gasosos são eliminados a partir da fusão [14]. Desta forma, tem-se que a faixa de viscosidade mais conveniente para aprimorar o processo de formação de espuma, de modo a obter porosidade máxima e densidade aparente mínima, deve estar compreendida entre 103 a 105 Pa.s. Para um padrão de composição de vidro sodio-cálcico, ela corresponde à faixa de temperatura de 800-1000 °C [15, 16].

A interdependência entre a viscosidade e a temperatura é muito sensível a qualquer mudança na composição química das matérias-primas, especialmente do tipo e da quantidade de agente espumante [17].

Normalmente o tamanho de partícula e a quantidade de agente espumante influenciam o tamanho final dos poros [1, 17].

Também foi comprovado que a glicerina como agente espumante quando adicionado a uma mistura de frita, rocha zeólita e soda cáustica propiciam a geração de uma espuma cerâmica na temperatura de 850 °C [18].

Alguns elementos, tais como, CaCO_3 e Na_2CO_3 podem ser usados como agentes espumantes por desprenderem facilmente moléculas de CO_2 [12].

O dióxido de carbono é comumente produzido em massa de vidro amolecido pela oxidação do carbono contendo agentes espumantes, como o carbono puro, SiC, açúcar, amido, ou resíduos orgânicos.

Normalmente o gás presente na espuma de poros fechados é a mistura de CO e CO_2 . A formação de CO/ CO_2 pela redução de óxidos no vidro amolecido altera a composição química e a viscosidade do sistema, como no caso dos carbonatos, o que deixa certa quantidade de resíduos de óxidos no vidro.

Desta forma, a espuma não pode ser atribuída somente pela formação de bolhas de gás em vidro mas também, das interações físico-químicas no vidro com o gás [19-21].

A atividade de formação de espuma é fortemente influenciada pelo tipo de espumante e a composição de vidro [22].

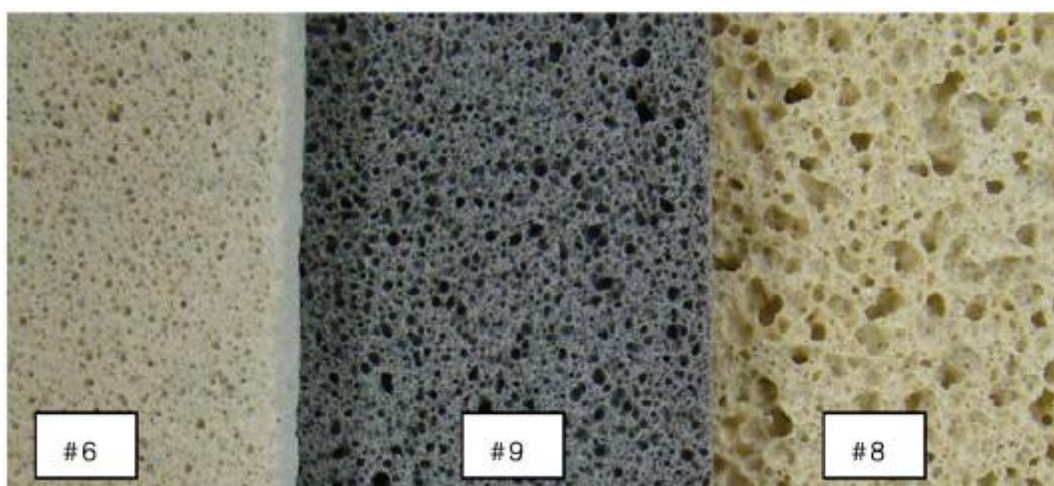
A adição de compostos, tais como, SiC e Si₃N₄, apresenta significativo aumento na porosidade [23], outros compostos, por exemplo, Al₂O₃ [9, 24], FeCl₂ [25, 26], Bi₂O₃ e B₂O₃ [27], TiO₂ [16, 28], são utilizados para melhorar as propriedades mecânicas do material.

Atualmente existe um interesse especial em materiais nanoestruturados devido às suas propriedades e novas funções que demonstram um comportamento intrigante nos domínios elétrico, mecânico, magnético, óptico, eletrônico e catalítico.

Dióxido de titânio, conhecido pelas propriedades de estabilidade a ataque químico, de estabilidade térmica, de alta dureza e de resistência ao desgaste torna-se um óxido efetivo na formação de camadas protetoras de cerâmica. Quando na forma de anatase [29], o dióxido de titânio também exibe propriedades antibacterianas [30] e fotocatalíticas [31].

Lebullenger e colaboradores [4] relacionaram o TiO₂ a melhoria das propriedades mecânicas da espuma de vidro e ao aumento do diâmetro dos poros, como representa a Figura 1 onde a amostra #8 que contém TiO₂, juntamente com nitreto de alumínio (AlN) usado como agente formador de espuma, apresenta maior diâmetros de poros em comparação com as outras amostras.

Figura 1 - Fotografia de espumas de vidro preparada a 850 ° C por 4 h, (# 6: vidro + AlN; # 8: vidro + AlN + TiO₂; # 9: vidro + AlN + resíduo de aço).



Fonte: LEBULLENGER, R.; CHENU, S.; ROCHERULLE, J.; MERDRIGNAC-CONANEC, O.; CHEVIRE, F.; TESSIER, F.; BOUZAZA, A.; BROSILLON, S. Glass foams for environmental applications. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.356, n.44-49, p.2562-2568, Oct 1 2010.

Vários outros métodos são utilizados para a fabricação de cerâmica porosa, incluindo a lixiviação química [32], sinterização de estado sólido [33] e processamento sol-gel [20].

Para o produto químico de lixiviação, os tamanhos de poros são normalmente de 10 a 100 nm. A sinterização produz grandes poros, na faixa de tamanho de 100 – 1000 nm. O tamanho dos poros pode ser controlado ajustando tanto o tamanho das partículas de matérias-primas bem como a temperatura de queima [14].

A mistura entre espuma, espumantes ou pó de consolidação com evasivos aditivos orgânicos são geradores de poros fechados e abertos dentro da matriz cerâmica [11].

Especificamente, a espuma de vidro é um sistema heterogêneo composto das fases sólida e gasosa [3]. As espécies gasosas são geradas e armazenadas em uma massa de pó de vidro pirolástico amolecido quando ocorre um processo de sinterização por fluxo viscoso [5].

As diversidades de aplicações das espumas cerâmicas estão associadas com o controle da quantidade e conectividade dos poros [12].

Os diferentes tipos de cerâmicas porosas exibem uma única morfologia isotrópica, mas diferem no tamanho, na forma e na permeabilidade dos poros [8].

A cerâmica reticulada apresenta maior permeabilidade nos poros que espuma cerâmica por apresentar maior quantidade de poros abertos e o maior tamanho de poros [34].

Materiais contendo poros com dimensões dentro de duas ou mais escalas de comprimento é conhecido como um material com porosidade hierárquica [20].

Denomina-se de microporosidade quando o tamanho dos poros é < 2 nm, mesoporosidade quando o tamanho dos poros está compreendido entre 2 e 50 nm, e macroporosidade para os tamanhos dos poros > 50 nm. Esta terminologia utilizada para classificar a porosidade dos materiais, foi desenvolvida pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) [35].

As microestruturas porosas podem ser classificadas em bimodal (meso-micro, meso-macro, micro-macro) [20, 36, 37], ou trimodal (micro, meso e macro) [21], conforme sua distribuição de poros.

Esses componentes são de interesse tecnológico e são utilizados em diversos processos industriais e produtos domésticos, apresentando uma porosidade interligada (de alguns milímetros a vários micrômetros).

Uma estrutura macroporosa pode oferecer estabilidade química e mecânica a cerâmica, além de uma alta taxa de transferência externa de massa devido às interconexões entre os macroporos. Este tipo de estrutura é muito utilizado em filtros cerâmicos [38].

As paredes sólidas em torno dos poros podem ser modificadas para fornecer a funcionalidade de afinidade química para poluentes específicos, rugosidade da superfície, entre outras [25].

Em particular, a presença de uma elevada área superficial específica é muito exigida para acelerar reações de superfície devido à maior área de contato interfacial entre o substrato e a fase ativa (gás ou líquido), ou seja, quanto maior a área superficial específica, maior é a reatividade do material [25].

O percurso de transformação ocorrido na síntese dos materiais porosos tem uma influência decisiva sobre as características microestruturais, composição, parâmetros de porosidade e nas propriedades finais dos materiais porosos [39].

Recentemente muitos trabalhos têm relatado as técnicas de síntese de materiais porosos [8, 19, 24, 35, 40].

As técnicas diretas de espuma são de grande interesse devido à sua simplicidade, flexibilidade e o baixo custo. Recentemente, um método direto e versátil de produzir espuma foi desenvolvido a partir de uma emulsão entre alcanos e uma suspensão aquosa de pós cerâmicos, dando origem a estruturas com tamanhos controláveis de alguns micrômetros até a escala de milímetros [41].

Material cerâmico poroso também pode ser sintetizado através de um pó parcialmente compactado. O controle do tamanho e o arranjo das partículas fornece um meio simples de controlar a porosidade e a distribuição de tamanho dos poros [28].

Algumas pesquisas têm sido desenvolvidas para melhorar a resistência mecânica de espuma reticulada ou cerâmica. As fibras, geralmente de aluminossilicatos, ou reforços, tais como SiC podem ser adicionadas visando essa melhoria [9, 20, 34, 36].

Os fatores que afetam a ocorrência e a natureza da porosidade no processo de consolidação do pó e sinterização podem ser: a natureza das fontes em uma dada amostra, a reatividade das fontes e a especificidade das fontes em interatividade com os poros, como por exemplo, o tamanho, a forma e o número de componentes [16].

Várias tecnologias [39, 42, 43] foram desenvolvidas para produção de cerâmica porosa e as mais comuns podem ser divididas em dois grupos.

O primeiro grupo conduz principalmente para o tamanho de poros na faixa de 100-200 nm e incorpora fases orgânicas, que são eliminadas durante a queima e sinterização parcial da cerâmica. Este processo produz cerâmica com combinações de micro, meso e macroporosidade [44].

O segundo grupo produz estruturas com poros variando de aproximadamente 10 milímetros até vários milímetros, que aplica a replicação de espumas de polímeros por impregnação ou revestimento [42].

Existe uma relação definida entre a espessura das partículas iniciais e o diâmetro dos poros da espuma de vidro obtidos, além disso, a compactação da mistura inicial também é muito importante para a estrutura da espuma resultante [45].

As amostras quando compactadas durante o processo inicial sempre têm uma estrutura muito mais uniforme do que as misturas em pó solto, provavelmente porque os poros formados precocemente causam a porosidade fechada [12]. Algumas pesquisas realizadas mostram a importância do controle de tamanho de partículas e a relação com o tamanho dos poros [25, 38].

Glaswerke [46] patenteou um método de produção de poros abertos de vidro de borosilicato pela mistura de dois pós de vidro, juntamente com aditivos e sinterização. O volume de poros resultante destas amostras ficou compreendido entre 60 % e 75 % do volume total, uma alta resistência de flexão (11 MPa) e diâmetros de poros entre 10-15 μm , 3-40 μm , 8-10 μm e 110-115 μm . Os diferentes tamanhos de poros foram obtidos através da variação da composição do material de origem e o tamanho da partícula do pó de vidro.

Além de uma variedade de outros campos industriais, a cerâmica microporosa tornou-se cada vez mais popular em fabricação de filtros de separação de líquidos, como água potável. Tais processos também necessitam de baixo custo de produção em massa de cerâmica microporosa com as propriedades desejadas. Os filtros cerâmicos devem ter alta porosidade, estreita distribuição de tamanho de poros e alta resistência para a passagem da água [47].

O mecanismo de funcionamento de filtração depende não só das propriedades do material do filtro mas também da granulometria do material filtrado,

da pressão aplicada e das interações mecânicas e físico-químicas do sistema de filtração [19].

No desenvolvimento de filtros cerâmicos notou-se que poros grandes favorecem permeabilidade mas reduzem a eficiência de coleta das impurezas. Poros pequenos, por sua vez, aumentam a eficiência de retenção das impurezas sólidas e também a queda de pressão através do filtro [41].

Além do tamanho de poro, o controle da porosidade também é essencial na avaliação do desempenho do filtro. A resistência mecânica de cerâmicas porosas geralmente diminui com o aumento da porosidade, ao passo que a permeabilidade aumenta [23].

A taxa de aquecimento também deve ser controlada com precisão porque é um fator muito importante para otimizar o produto [48].

Tanto mais expansiva será a amostra durante a síntese quanto menor for a taxa de aquecimento durante o processo de sinterização, todavia, uma taxa de aquecimento muito lenta pode levar à geração de gases de efeito precoce, ou seja, antes de sinterização de pó de vidro. Além disso, o gradiente de temperatura do forno deve ser mantido pequeno ($\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$), caso contrário, as espumas obtidas são heterogêneas [13].

Quando o aumento de temperatura é rápido (ou seja, $40\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$), pode-se desenvolver rachaduras em toda a massa de vidro [49].

Segundo Hirma [15] a formação de uma espuma de vidro esta associada com a taxa de transferência de calor, onde uma maior quantidade de gás é liberado por unidade de tempo quando o vidro fundido é aquecido mais rapidamente.

Assim, a formação da espuma, quando se excede um valor crítico, pode ser consequência de uma maior taxa de aquecimento. Isto pode acontecer quando o fundido flui mais rápido por meio de um campo de temperatura inalterada ou flui em velocidade inalterada através de um gradiente de temperatura mais acentuado [15].

Outros fatores que devem ser controlados são a temperatura final, que é máxima no processo e o tempo de sinterização.

A temperatura final máxima está diretamente relacionada com a viscosidade do material. Se a temperatura máxima for excedida a viscosidade será muito baixa tornando difícil controlar a estrutura, porque ocorrerá a migração das bolhas para o topo do molde e a distribuição de poros não será uniforme.

Quando o tempo de sinterização é muito alto os gases presentes nos poros se desprendem e inicia-se o colapso devido à coalescência dos poros [13].

O “coarsening” é um processo observado para controlar os estágios finais de desenvolvimento morfológico de grande variedade de sistemas de duas fases. Um aumento no tamanho médio de partículas e a diminuição no número de partículas auxiliam no processo de espessamento. O processo de “coarsening” pode ocorrer, tanto na condição de repouso, como na condição de fluxo [50].

Três diferentes mecanismos têm sido descritos como sendo responsáveis pelo “coarsening” da microestrutura nos estágios posteriores da separação de fase, a maturação de Ostwald, a coalescência e o mecanismo de fluxo hidrodinâmico.

Acredita-se que o mecanismo dominante de “coarsening” seja uma função do tempo de endurecimento [51].

O fenômeno do “coarsening” e o crescimento de grãos são denominados de coalescência de grãos [52].

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Para a preparação da espuma cerâmica utilizou-se a mistura de vidro plano comercial (Saint Gobain) cominuido por um período de 8 horas em moinho de bolas. A massa seca resultante da moagem foi misturada com dióxido de titânio 99 % (Synth) e hidróxido de sódio 99 % (CRQ). Ensaios preliminares permitiram a formulação contendo 20 % em massa de dióxido de titânio e a variação nas concentrações de hidróxido de sódio em 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15 e 17 % em massa para este estudo.

Os óxidos na forma de pós foram misturados mecanicamente com a adição de hidróxido de sódio dissolvido em aproximadamente 1 g/ml de água. A composição foi armazenada em moldes e levada à estufa a 60 °C durante 24 horas.

Após secas, as amostras foram sinterizadas em mufla à temperatura de 800 °C. A variação do tempo de sinterização foi de 15, 30, 45, 60, 90 e 120 minutos. A taxa constante de aquecimento também variou em 5, 10, 15, 20, 25 e 30 °C/minutos. Apenas a amostra contendo 11% em massa de hidróxido de sódio foi submetida às variações da taxa de aquecimento e tempo de sinterização.

Após a sinterização, os corpos de prova das espumas cerâmicas foram investigados quanto à distribuição de tamanho de poros, através da técnica de porosimetria de mercúrio, usando o equipamento MICROMERITICS AUTOPORE IV 9500. A faixa de pressão utilizada nas análises variou de 0,007 MPa até 207 MPa.

A caracterização microestrutural das amostras foi feita por microscopia eletrônica de varredura (JOEL JSM N- 7500F Field Emission Gun - FEG).

Em continuidade a caracterização as amostras foram trituradas em almofariz, peneiradas em malha de 400 Mesh seguidas de caracterização através da técnica de difração de raios X para pós, em radiação de Cu em uma faixa de 5 - 90°, velocidade de 2 °/min e voltagem de 40 KV no equipamento marca SHIMADZU modelo XRD 6000.

Pode-se desta forma avaliar o comportamento do processamento da espuma cerâmica vítrea.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As espumas vítreas quando sinterizadas a 800 °C durante 60 minutos com uma taxa de aquecimento de 15 °C/minuto foram caracterizadas por porosimetria de mercúrio. Esta análise serviu para investigar a influência do aumento da concentração de hidróxido de sódio na composição da espuma em relação à distribuição do tamanho médio de poros. Os resultados são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Porosimetria de mercúrio para diferentes concentrações de hidróxido de sódio.

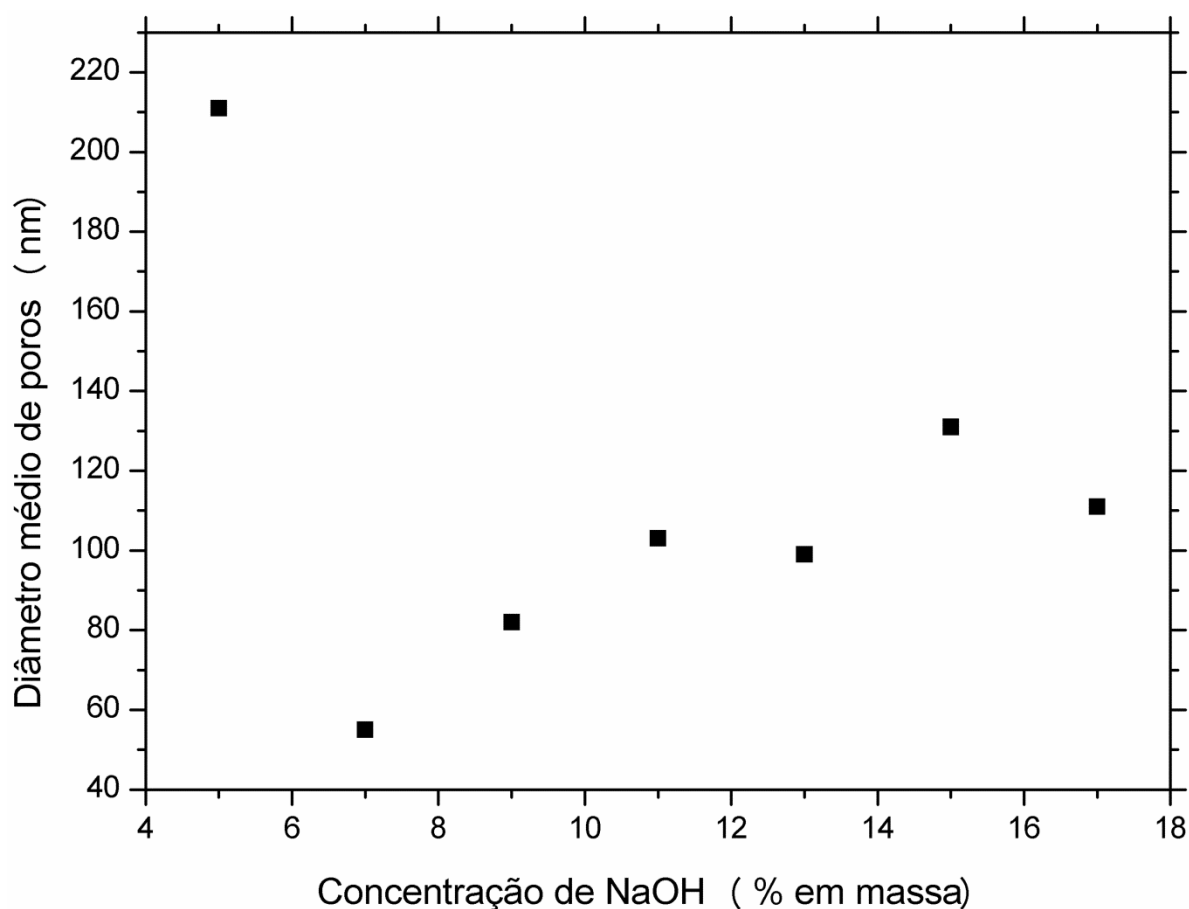
		3 %	5 %	7 %	9 %	11 %	13 %	15 %	17 %
Diâmetro Médio de poros	nm	5762	211	55	82	103	99	131	111
Densidade	g/mL	2,2	0,83	0,67	0,59	0,53	0,56	0,56	0,86
Porosidade	%	1,8	70,7	53,1	87,8	80,7	86,7	83,1	44,2

Fonte: O autor.

A partir dos resultados da Tabela 1, gerou-se primeiramente um gráfico (Figura 2) da média do diâmetro de poros em função da porcentagem das diferentes concentrações de NaOH nas amostras.

De acordo com a Figura 2, o resultado do diâmetro médio de poros para a concentração de 3 % em massa de NaOH foi retirado por extrapolar os resultados da curva de comparação, isso ocorre porque a análise de porosimetria de mercúrio não consegue identificar a porosidade fechada contida no interior da amostra passando a apresentar a área de superfície como sendo o único resultado da análise de poros. O mesmo ocorre com a amostra contendo 7% em massa de NaOH.

Figura 2 - Relação de diâmetro médio de poros vs a concentração de NaOH nas espumas cerâmicas.

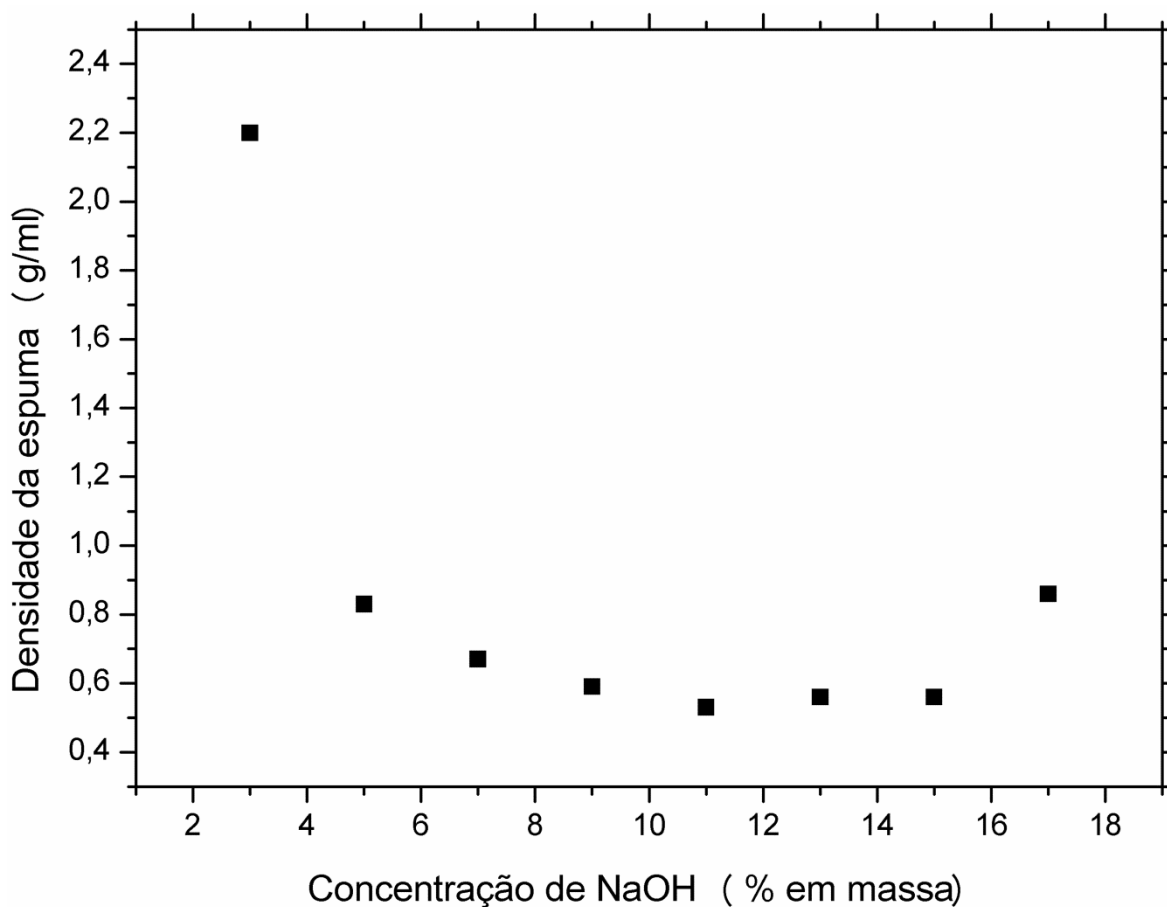


Fonte: O autor.

Pode-se perceber que à medida que a concentração de NaOH foi aumentando, a razão do diâmetro médio de poros foi diminuindo até próximo a 7 % em massa de NaOH e, a partir desta concentração, o diâmetro médio de poros tende a aumentar gradativamente em função da concentração de NaOH.

A Figura 3, representa a densidade da espuma cerâmica em função da concentração de NaOH.

Figura 3 - Relação da densidade em função da concentração de NaOH nas espumas cerâmicas.

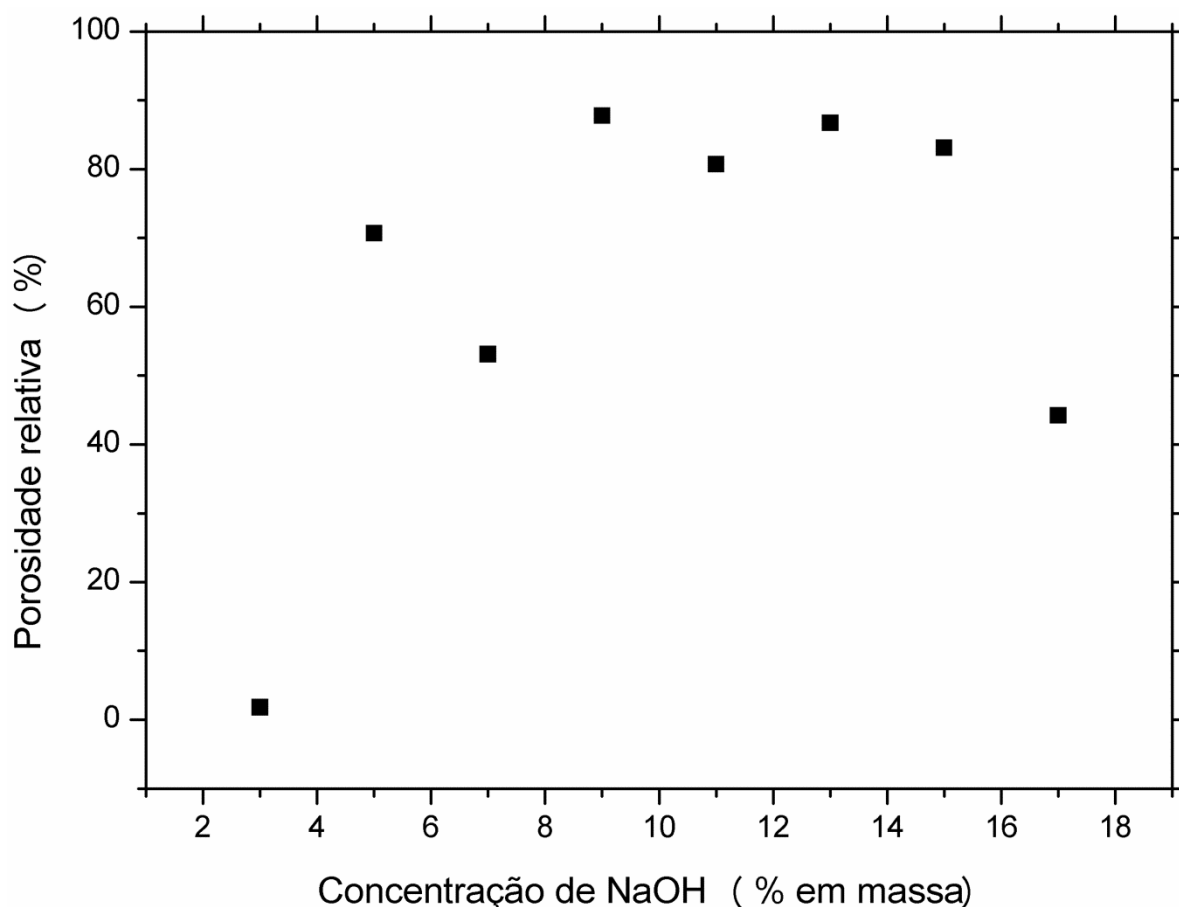


Fonte: O autor.

Pode-se observar na Figura 3 que a quantidade de 3 % em massa de NaOH, não foi suficiente para reduzir a densidade da espuma cerâmica como ocorre quando a concentração de NaOH passa a ser igual ou superior a 5 % em massa.

A Figura 4 estabelece a relação da porosidade relativa das espumas cerâmicas geradas pela adição de NaOH.

Figura 4 - Relação da porosidade relativa em função da concentração de NaOH nas espumas cerâmicas.



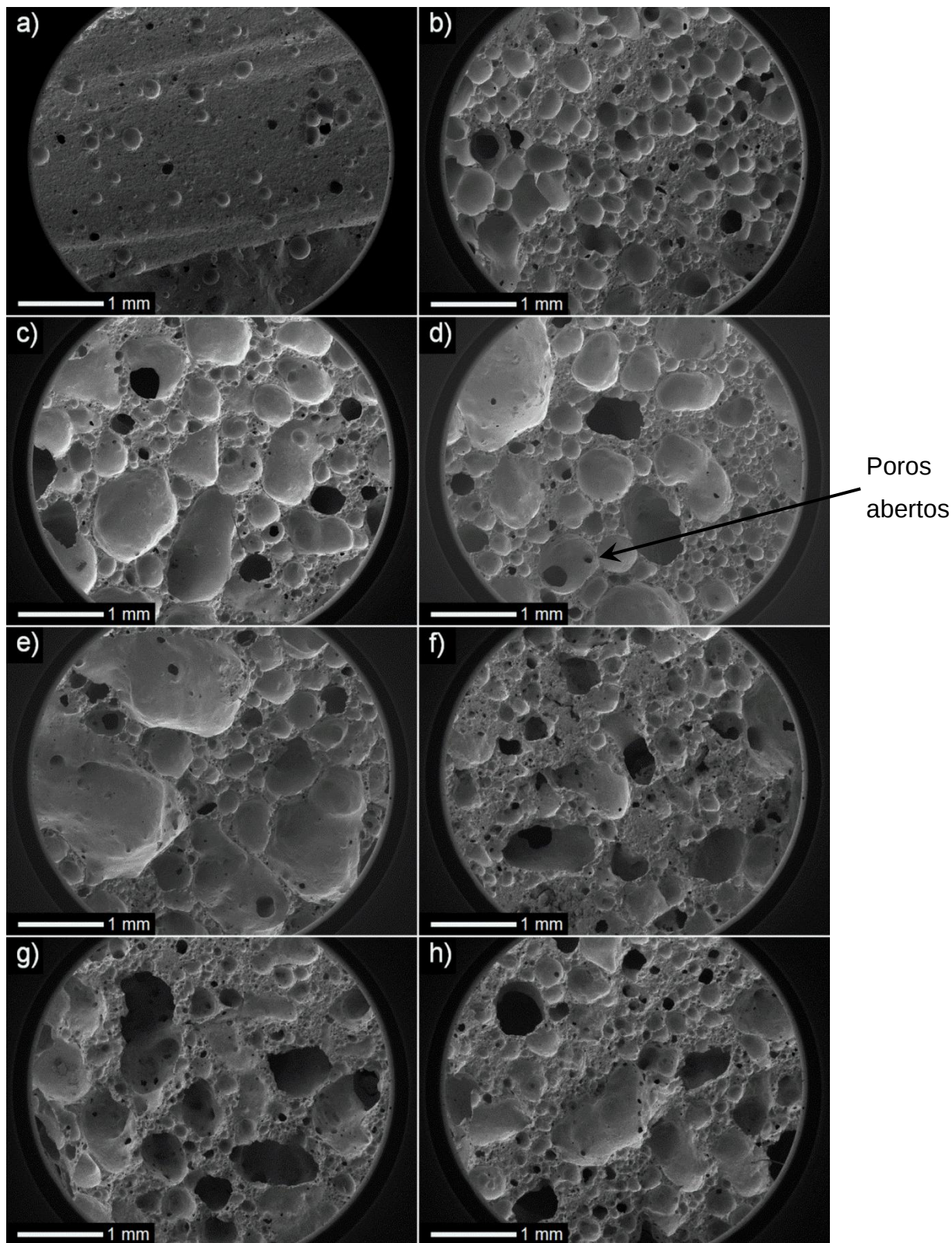
Fonte: O autor.

Na Figura 4, a porosidade relativa é baixa para a concentração de 3 % em massa de NaOH quando comparado a maiores concentrações do álcali.

Ainda na Figura 4 é possível perceber que não existe uma linearidade tão boa nas concentrações de 7 e 11 % em massa de NaOH fazendo com que a análise através da técnica de porosimetria de mercúrio não seja conclusiva quando interpretada isoladamente. Devido a isso, fizeram-se ensaios por microscopia eletrônica de varredura das amostras que foram fraturadas e analisadas no interior do corpos de prova.

A Figura 5 ilustra as micrografias das espumas cerâmicas com diferentes concentrações de hidróxido de sódio.

Figura 5 - Micrografias de espumas de vidro sinterizadas a 800°C durante 60 minutos com taxa constante de aquecimento de 15 °C/minutos contendo, 20 % em massa de TiO_2 e variando a massa de NaOH em: (a) 3 %, (b) 5 %, (c) 7 %, (d) 9 %, (e) 11 %, (f) 13 %, (g) 15 % e (h) 17 %.



Fonte: O autor.

Conforme observado na micrografia da Figura 5(a), e comparado as demais concentrações de NaOH, percebe-se o aparecimento de pequena quantidade de poros dispersos numa massa bastante densa de óxidos sinterizados em relação as demais concentrações.

Os poros vão aumentando de tamanho e volume à medida que a concentração de NaOH aumenta de 5 até 7 % em massa (Figura 5(b) e 5(c)), todavia a predominância ainda é na forma de poros fechados .

Aumentando-se a concentração para 9 % em massa de NaOH, verifica-se através da Figura 5(d) uma continuação no aumento do tamanho dos poros, porém, inicia-se o aparecimento de poros abertos.

A partir de 9 % em massa de NaOH verifica-se a preferência pela formação da porosidade hierárquica no sistema [20].

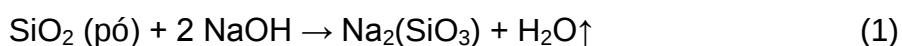
O crescimento dos poros deve-se ao efeito de coalescência dos grãos [52].

Com 11 % em massa de NaOH (Figura 5(e)), o tamanho dos poros continuam aumentando e apresentam uma morfologia acentuadamente disforme, além de que, o aparecimento de buracos nos poros torna-se cada vez mais evidente.

Na concentração de 13 % (massa de NaOH), ou seja, Figura 5(f), o ataque à fase do silicato é intensificado com o aumento da concentração do álcali, predominante ao processo de fluxo viscoso da sinterização do sistema. Desta forma, o tamanho dos poros volta a ser menor e intensifica a presença de poros intercomunicantes. Com o aumento da concentração de 13 % em massa de NaOH, o processo de ataque da base ao vidro é intensificado o que resulta no aumento da intercomunicação entre os poros (Figura 5(g) e 5(h)).

Desta forma, os mecanismos de formação de poros e buracos devem justificar os resultados apresentados na Tabela 1.

Todavia, deve-se entender que o processo de formação de poros na espuma cerâmica está associado à reação do vidro moído com o álcali através da reação genérica:



Porém, o sistema é bastante complexo e não apresenta apenas a equação (1) como geradora de poros.

Os resultados das análises qualitativas por fluorescência de raios X são apresentados na Tabela 2 e ilustram as diferentes substâncias que participam da mistura à verde para formação da espuma cerâmica.

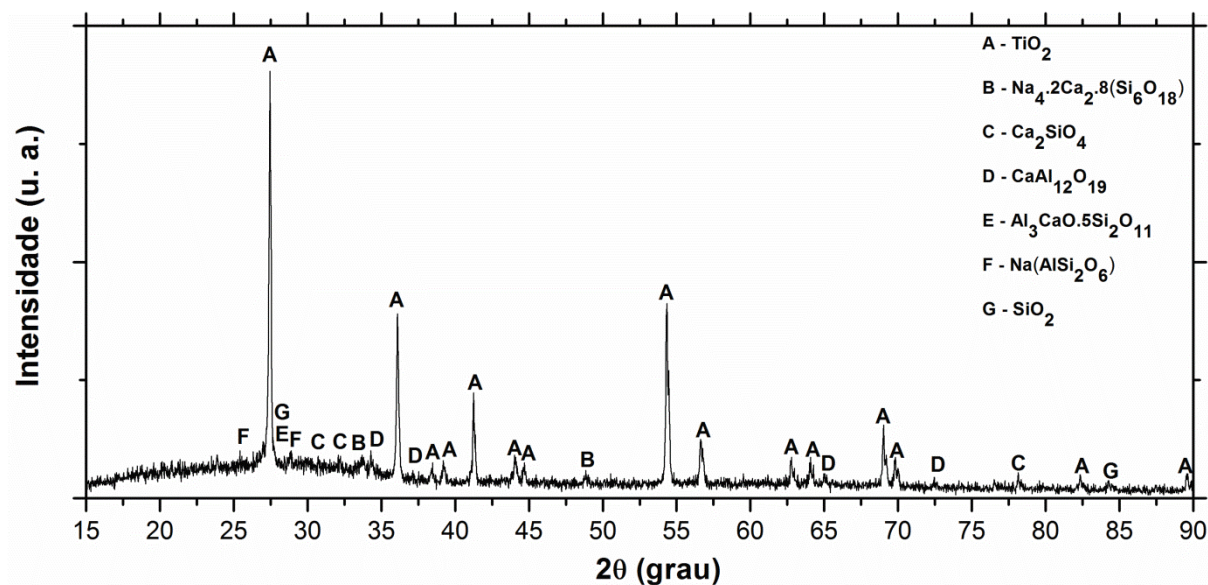
Tabela 2 - Resultados de análises pela técnica de fluorescência de raios X para as fases reagentes de NaOH, vidro plano comercial, TiO_2 e a espuma vítrea cerâmica obtida através da sinterização com 17 % em massa de NaOH, a 800 °C com taxa constante de aquecimento de 15 °C/minuto durante 60 minutos.

Elementos (%)	Ti	Si	Ca	Na	Mg	Al	Demais elementos
Hidróxido de sódio				99,2			0,8
Dióxido de titânio	99,4						0,6
Vidro plano		55,2	24,0	13,6	2,9	1,8	2,5
Espuma cerâmica	43,6	20,3	7,6	24,8		2,1	1,6

Fonte: O autor.

A variação das porcentagens em massa dos reagentes em comparação com os produtos formados após a queima, e apresentado na Tabela 2. Após o processo de transformação da matéria em espuma cerâmica, estas foram analisadas através da técnica de difração por raios X. Os resultados estão apresentados na Figura 6.

Figura 6 - Difratoograma de raios X da espuma cerâmica contendo 17 % em massa de NaOH, sinterizada a 800 °C durante 60 minutos com taxa constante de aquecimento de 15 °C/min.



Fonte: O autor.

Nos resultados da análise do difratograma por raios X é possível verificar os picos característicos do dióxido de titânio (Figura 6 (A)) identificados pela base de dados Powder Diffraction File (PDF), ficha nº. 21-1276. Devido a elevada estabilidade do TiO_2 e suas fortes ligações covalentes, este óxido apresenta-se disperso na espuma vítrea para que ocorra reação com outros reagentes e é fundamental para composição de uma estrutura mais resistente à interferência de forças mecânicas [16, 28].

Por sua vez, o TiO_2 também pode ter influenciado na formação e distribuição de poros, assim como sugerido por Lebullenger [4].

Ainda referente à análise da Figura 6, é possível identificar a presença de fases de $\text{Na}_4\cdot 2\text{Ca}_2\cdot 8(\text{Si}_6\text{O}_{18})$ (Figura 6 (B)) na ficha nº. 78-1649, Ca_2SiO_4 (Figura 6 (C)) na ficha nº. 87-1261, $\text{CaAl}_2(\text{SiO}_4)_2$ (Figura 6 (D)) na ficha nº. 03-0559, $\text{Al}_3\text{CaO}\cdot 5\text{Si}_2\text{O}_{11}$ (Figura 6 (E)) na ficha nº. 46-0744, $\text{Na}(\text{AlSi}_2\text{O}_6)$ (Figura 6 (F)) na ficha nº. 80-1561 e SiO_2 (Figura 6 (G)) na ficha nº. 83-2473.

Por outro lado, nenhum pico referente ao hidróxido de sódio usado como reagente precursor foi encontrado, levando-se a conclusão que o NaOH processado na sinterização da espuma reagiu muito próximo da totalidade ou totalmente com os demais reagentes, em especial com os óxidos de silício, cálcio e alumínio justificando o desaparecimento dos picos associado aos álcalis.

Também, deve-se levar em consideração, que o hidróxido de sódio foi eficiente como agente espumante, o que elimina a necessidade de acrescentar compostos de carbono em sua composição para se obter bons resultados na formação de espuma.

Após investigar a quantidade de NaOH na composição da espuma cerâmica, dois outros parâmetros também foram avaliados, sendo eles, a taxa constante de aquecimento e o tempo no patamar de 800°C .

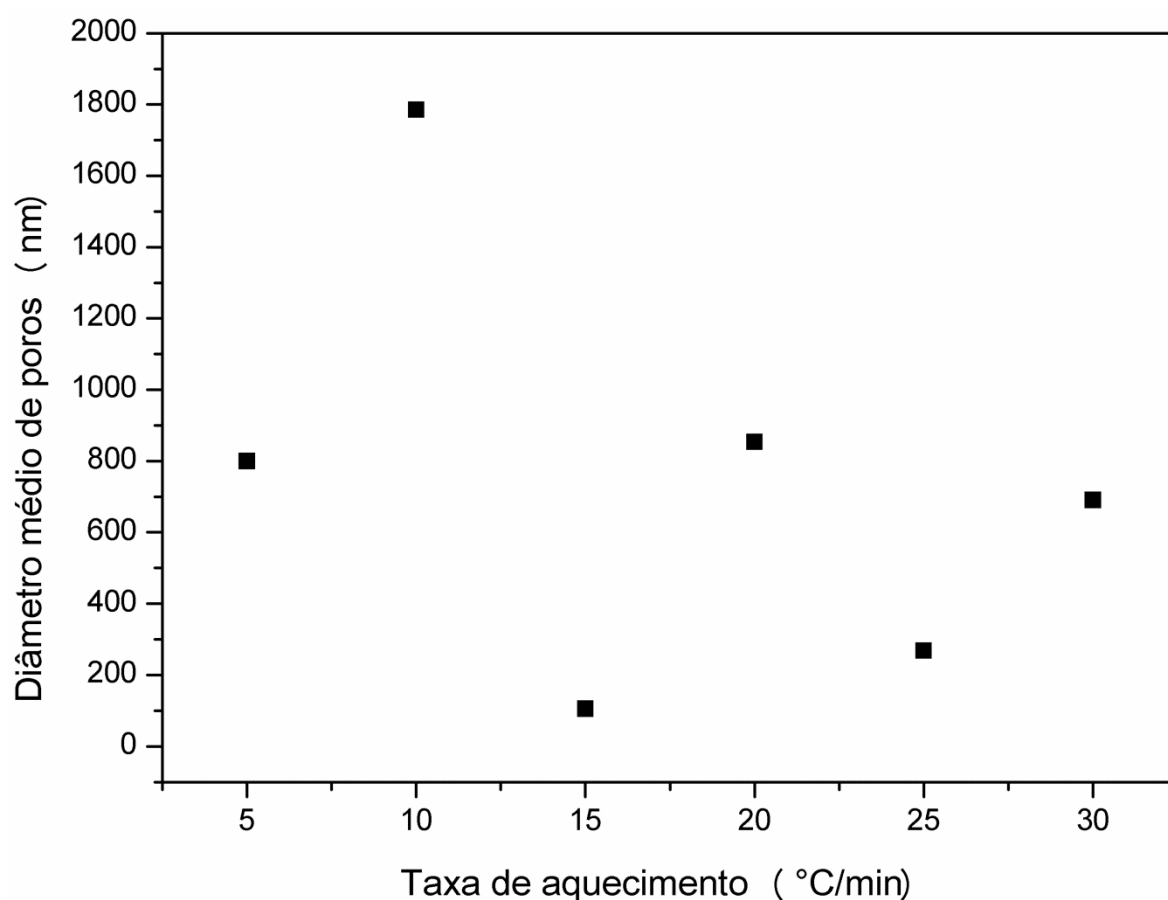
A taxa de aquecimento é citada na literatura [13] como um parâmetro que deve ser controlado com precisão por ser fator muito importante para otimizar a espuma de vidro.

Devido à baixa granulometria do pó de partida e o conseqüentemente elevado grau de dispersão, a mistura pode apresentar uma grande quantidade de ar retido nos interstícios entre as partículas do vidro e o agente espumante, dependendo da taxa constante de aquecimento que for utilizada.

Preparou-se amostras com a composição de 20 % em massa de TiO_2 e 11 % em massa de NaOH, submeteu-se ao aquecimento até 800 °C durante 60 minutos variando-se a taxa constante de aquecimento em 5, 10, 15, 20, 25 e 30 °C/minuto.

A Figura 7 apresenta o comportamento das variações do diâmetro médio de poros em função da taxa de aquecimento determinados por técnica de porosimetria de mercúrio.

Figura 7 - Diâmetro médio de poros em função da taxa constante de aquecimento para amostras sinterizadas a 800 °C durante 60 minutos contendo 11 % em massa de NaOH.

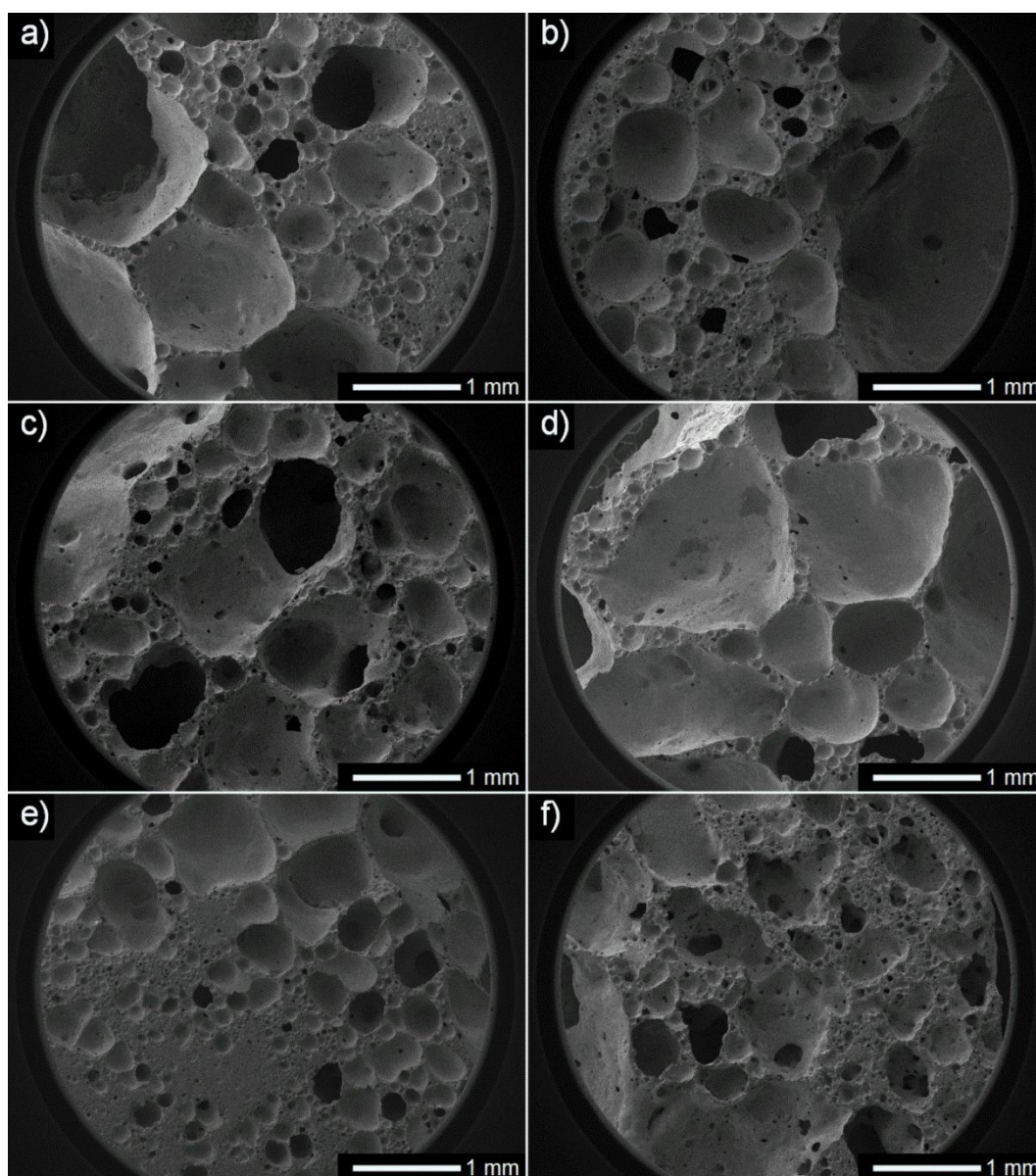


Fonte: O autor.

Observa-se na Figura 7, que o aumento das taxas constantes de aquecimento não permite estabelecer uma tendência na regularidade da curva quando analisadas através das medidas do diâmetro médio de poros. Isto se deve aos diversos parâmetros intrínsecos dos corpos de prova e os mecanismos que ocorrem para sinterização da espuma vítrea cerâmica.

A Figura 8 apresenta as micrografias da espuma contendo 11% em massa de NaOH e 20% em massa de TiO_2 sinterizadas a 800°C com diferentes taxas de aquecimento.

Figura 8 - Micrografias de espumas de vidro sinterizadas a 800°C durante 60 minutos composta por 11 % em massa de NaOH e 20 % em massa de TiO_2 com variação na taxa constante de aquecimento em: (a) $5^\circ\text{C}/\text{minuto}$, (b) $10^\circ\text{C}/\text{minuto}$, (c) $15^\circ\text{C}/\text{minuto}$, (d) $20^\circ\text{C}/\text{minuto}$, (e) $25^\circ\text{C}/\text{minuto}$ e (f) $30^\circ\text{C}/\text{minuto}$.



Fonte: O autor.

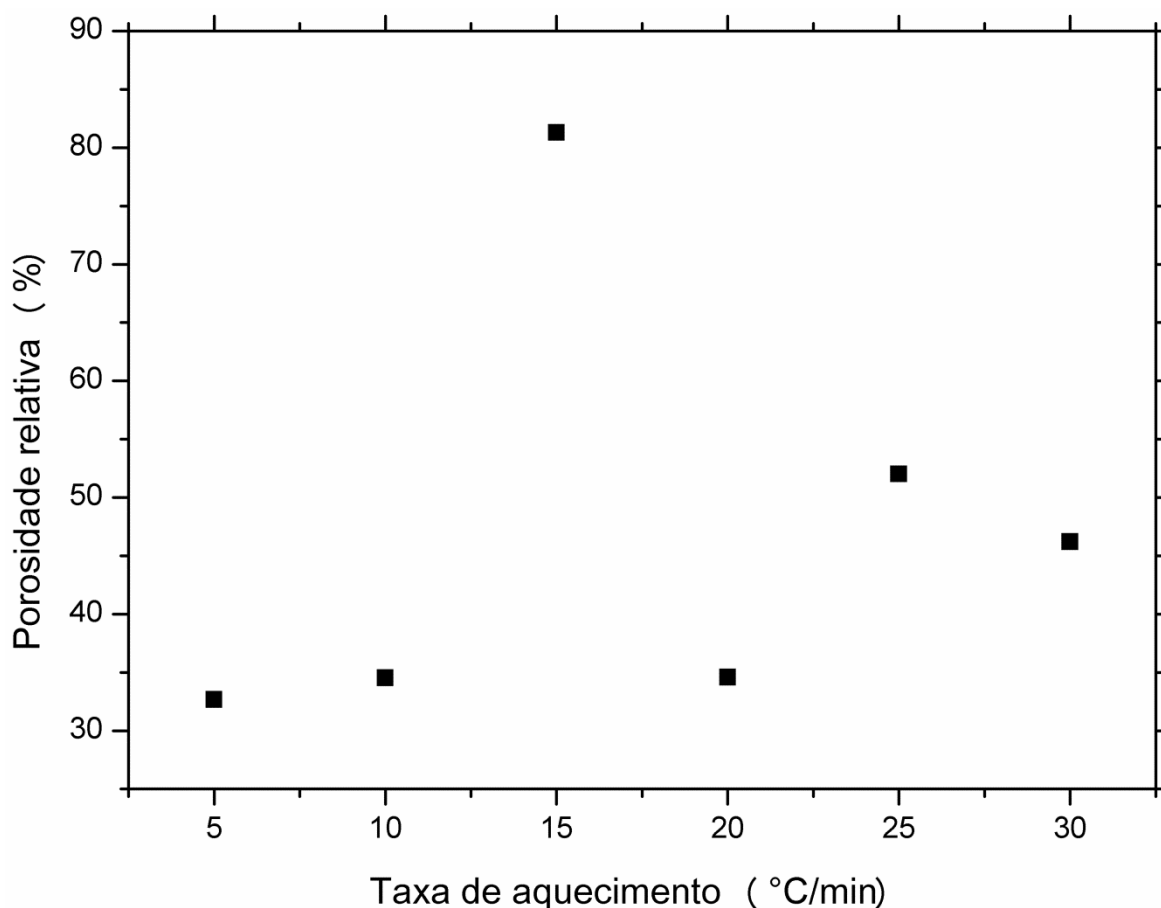
De acordo com a Figura 8, percebe-se que as baixas taxas de aquecimento constante utilizadas, foram prejudiciais a formação de poros. Este processo mais

lento que os demais, para a concentração de 11 % em massa de NaOH, não favoreceu a eliminação de vapor e gases, gerando poros excessivamente grandes e muito disformes devido ao fluxo viscoso do processo de sinterização que pode ser observado desde a Figura 8(a) até a Figura 8 (d).

Já as taxas de 25 e 30 °C/minutos mantiveram uma melhor relação de tempo à eliminação de vapor e gases no processo de fluxo viscoso (Figura 8(e) e 8(f)).

Da mesma forma, também foi possível observar as variações de porosidade relativa das amostras em função das diferentes taxas constantes de aquecimento, como apresentado na Figura 9.

Figura 9 - Porosidade relativa em função da taxa constante de aquecimento para amostras sinterizadas a 800 °C durante 60 minutos contendo 11 % em massa de NaOH.



Fonte: O autor.

A porosidade relativa em função das taxas contantes de aquecimento (Figura 9) deve ser observada conjuntamente com as micrografias da Figura 8.

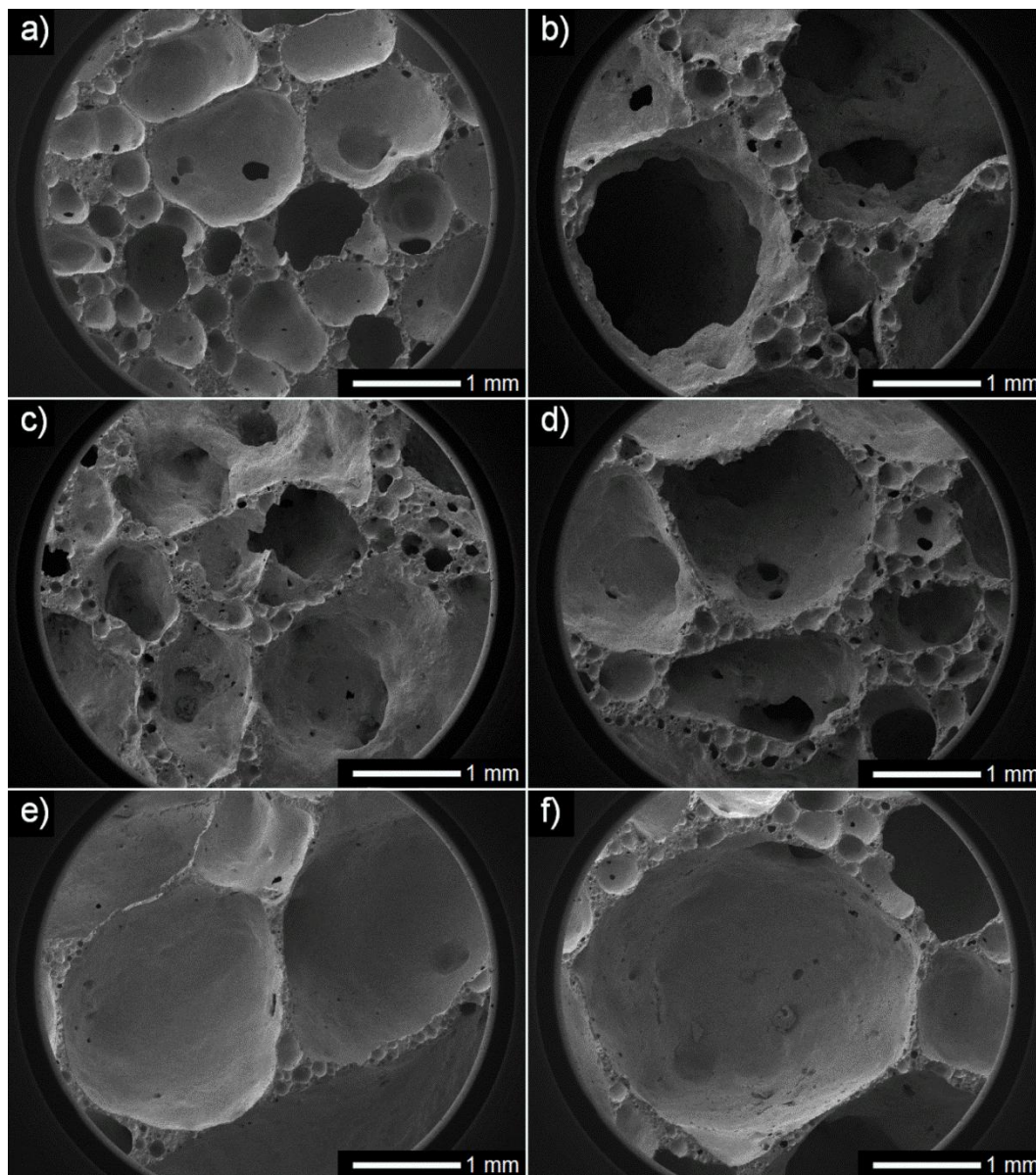
As taxas constantes de aquecimento, responsáveis pela porosidade relativa próximo a 35 % (Figura 9) correspondem a poros com tamanhos anisotrópicos entre si (Figura 8(a) e 8(b)), enquanto que, na Figura 8(c) o tamanho de poros é reduzido em relação as taxas menores já mencionadas que geram um aumento de intercomunicação entre os poros fazendo com que a porosidade relativa fosse elevada a 80 % (Figura 9) aproximadamente.

As porosidades relativas correspondentes as taxas constantes de aquecimento de 20 °C/minuto é de 35 %, enquanto que a taxa de 25 °C/minuto é de 50 % e a taxa de 30 °C/minuto a porosidade relativa é de 45 %, conforme a Figura 9. Na taxa de 20 °C/minuto o tamanho de poros é grande sem intercomunicação enquanto que nas demais taxas de 25 e 30 °C/minutos o tamanho de poros diminuem, porém, aumentando em quantidade o que faz modificar a relação da porosidade relativa.

Para este trabalho, o tempo de sinterização também foi analisado e variou em 15, 30, 45, 60, 90 e 120 minutos.

A Figura 10 apresenta as micrografias da espuma de 11 % em massa de NaOH e 20 % em massa de TiO₂ a diferentes tempos no patamar de 800 °C.

Figura 10 - Micrografias de espumas de vidro sinterizadas a 800 °C durante composta por 11 % em massa de NaOH e 20 % em massa de TiO_2 com taxa constante de aquecimento de 15 °C/minuto durante um patamar de: (a) 15 minutos (b) 30 minutos, (c) 45 minutos, (d) 60 minutos, (e) 90 minutos e (f) 120 minutos.



Fonte: O autor.

De acordo com a Figura 10, amostras do sistema contendo 11 % em massa de NaOH e 20 % em massa de TiO_2 com taxa constante de aquecimento de 15 °C/minuto apresentam um comportamento semelhante aos aplicados nos patamares até 60 minutos (Figura 10(a) até Figura 10(d)), todavia, o tamanho de poros tende a aumentar quando os patamares são de 90 minutos (Figura 10(e)) e 120 minutos (Figura 10(f)). Isto ocorre devido ao fechamento dos buracos intersticiais ocasionado pelo aumento da tensão superficial na fase líquido-gás

quando a temperatura do sistema está acima da temperatura de transição vítrea do vidro moído, contido nos corpos de prova ($T_g \approx 550^\circ\text{C}$).

Em geral, para todos os sistemas a macroporosidade (tamanhos dos poros $> 50\text{ nm}$) foi predominante seguindo a nomenclatura da IUPAC [35].

6 CONCLUSÕES

Os diferentes parâmetros de sinterização das espumas vítreas, tais como, a variação de concentração de NaOH, o tempo de sinterização e a taxa constante de aquecimento, permitiram a obtenção de espuma vítrea em sistema predominante pela macroporosidade.

A partir da variação da concentração em massa de hidróxio de sódio pode-se fazer um acompanhamento no processo de formação de poros e interconecções de poros.

Assim, o aumento na concentração de álcali ao sistema gera uma tendência de aumento de tamanho e volume de poros até a concentração de 9 % em massa de NaOH, onde a tendência de crescimento de poros passa a ser inibido pelos interstícios que são gerados no sistema, que torna cada vez mais evidente a porosidade hierárquica no sistema.

Para o sistema, taxas constantes de aquecimento mais baixas foram prejudiciais a formação de poros, enquanto que, taxas mais elevadas, tais como, 25 e 30 °C/minuto mantiveram uma melhor relação de tempo à eliminação de vapor e gases durante a fase líquido-gás.

Já o tempo de sinterização das espumas cerâmicas apresentaram comportamento similar quando o patamar variou de 15 até 60 minutos e, a tendência ao aumento no tamanho de poros quando acrescido o tempo de queima do processo. Isso ocorre devido a redução da abertura de poros ocasionado pelo aumento da tensão superficial na fase líquido-gás quando a temperatura do sistema está acima da temperatura de transição vítrea.

Desta forma, pode-se concluir que o método empregado para o desenvolvimento de uma espuma vítrea foi eficiente e que o processo é controlado pelo fluxo viscoso durante a sinterização do sistema, uma vez que, o processo ocorre a temperatura mais elevada que a temperatura de transição vítrea do sistema.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A metodologia utilizada neste trabalho é eficiente na fabricação de espumas vítreas, e com a obtenção de resultados favoráveis para a composição estudada, desta forma é viável a exploração desta linha de pesquisa nas mais diversas aplicações. Podendo-se sugerir os seguintes trabalhos futuros:

1. Estudo de outros parâmetros que afetem a morfologia e a estrutura da espuma, por exemplo, variar a temperatura de sinterização e a concentração de dióxido de titânio.
2. Testar a eficiência de outros óxidos para o método empregado.
3. Empregar a espuma vítrea como filtro de água e analisar sua eficiência.

REFERÊNCIAS

- [1] FERNANDES, H. R.; TULYAGANOV, D. U.; FERREIRA, J. M. F. Preparation and characterization of foams from sheet glass and fly ash using carbonates as foaming agents. **Ceramics International**, v.35, n.1, p.229-235, Jan 2009.
- [2] AYADI, A.; STITI, N.; BOUMCHEDDA, K.; RENNAI, H.; LERARI, Y. Elaboration and characterization of porous granules based on waste glass. **Powder Technology**, v.208, n.2, p.423-426, Mar 25 2011.
- [3] CHEN, B.; LUO, Z.; LU, A. Preparation of sintered foam glass with high fly ash content. **Materials Letters**, v.65, p.3555-3558, 2011.
- [4] LEBULLENGER, R.; CHENU, S.; ROCHERULLE, J.; MERDRIGNAC-CONANEC, O.; CHEVIRE, F.; TESSIER, F.; BOUZAZA, A.; BROSILLON, S. Glass foams for environmental applications. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.356, n.44-49, p.2562-2568, Oct 1 2010.
- [5] BERNARDO, E.; ALBERTINI, F. Glass foams from dismantled cathode ray tubes. **Ceramics International**, v.32, n.6, p.603-608, 2006.
- [6] GUO, H. W.; GONG, Y. X.; GAO, S. Y. Preparation of high strength foam glass-ceramics from waste cathode ray tube. **Materials Letters**, v.64, n.8, p.997-999, Apr 30 2010.
- [7] PLUCKNETT, K. P.; QUINLAN, M.; GARRIDO, L.; GENOVA, L. Microstructural development in porous β - Si_3N_4 ceramics prepared with low volume RE_2O_3 - MgO -(CaO) additions ($\text{RE} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Y}, \text{Yb}$). **Materials Science and Engineering: A**, v.489, n.1-2, p.337-350, 2008.
- [8] CAO, J.; RAMBO, C. R.; SIEBER, H. Preparation of porous Al_2O_3 -Ceramics by biotemplating of wood. **Journal of Porous Materials**, v.11, n.3, p.163-172, Jul 2004.
- [9] SILVA, S. A.; BRUNELLI, D. D.; MELO, F. C. L.; THIM, G. P. Preparation of a reticulated ceramic using vegetal sponge as templating. **Ceramics International**, v.35, n.4, p.1575-1579, May 2009.
- [10] ZHU, X.; JIANG, D.; TAN, S.; ZHANG, Z. Improvement in the Strut Thickness of Reticulated Porous Ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v.84, n.7, p.1654-1656, 2001.
- [11] COLOMBO, P.; HELLMANN, J. R. Ceramic foams from preceramic polymers. **Materials Research Innovations**, v.6, n.5-6, p.260-272, Dec 2002.
- [12] BINNER, J. Ceramics Foams. In: SCHEFFLER, M.; COLOMBO, P. **Cellular Ceramics: Structure, Manufacturing, Properties and Applications**. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005. cap.2.1. p. 33-56.

- [13] SCARINCI, G.; BRUSATIN, G.; BERNARDO, E. Glass Foams. In: SCHEFFLER, M.; COLOMBO, P. **Cellular Ceramics: Structure, Manufacturing, Properties and Applications**. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005. cap.2.7. p. 158-176.
- [14] ISHIZAKI, K.; SHEPPARD, L.; OKADA, S.; HAMASAKI, T.; HUYBRECHTS, B. Ceramic Transactions: Porous Materials. In: **Ceramic Transactions: Porous Materials**. Westerville: The American Ceramic Society, 1992. cap.1. p. 3-23.
- [15] HRMA, P. Effect of heating rate on glass foaming: Transition to bulk foam. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.355, n.4-5, p.257-263, Feb 15 2009.
- [16] RICE, R. W. Porosity of Ceramics. In: RICE, R. W. **Porosity of Ceramics**. New York: Marcel Dekker, Inc., 1998. cap.1. p. 1-42.
- [17] LIU, G.; DAI, P.; WANG, Y.; YANG, J.; QIAO, G. Fabrication of pure SiC ceramic foams using SiO₂ as a foaming agent via high-temperature recrystallization. **Materials Science and Engineering A**, v.528, n.6, p.2418-2422, 2011.
- [18] VERESHCHAGIN, V. I.; SOKOLOVA, S. N. Effect of the technological parameters on the properties of granular porous crystal glass material based on zeolite-bearing rock. **Glass and Ceramics**, v.66, n.1-2, p.46-49, Jan 2009.
- [19] SAN, O.; OZGUR, C. Fabrication of glassy ceramic membrane filters for filtration of spring water with clogging phenomena. **Journal of Membrane Science**, v.305, n.1-2, p.169-175, Nov 15 2007.
- [20] ZHAO, J.; JIANG, Z. T.; TAN, J.; LI, R. Sol-gel synthesis and characterization of titania monolith with bimodal porosity. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v.58, n.2, p.436-441, May 2011.
- [21] ZHAO, J.; WAN, P.; XIANG, J.; TONG, T.; DONG, L.; GAO, Z.; SHEN, X.; TONG, H. Synthesis of highly ordered macro-mesoporous anatase TiO₂ film with high photocatalytic activity. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.138, n.1-3, p.200-206, 2011.
- [22] HASHEMINIA, S.; NEMATI, A.; EFTEKHARI YEKTA, B.; ALIZADEH, P. Preparation and characterisation of diopside-based glass–ceramic foams. **Ceramics International**, v.38, n.3, p.2005-2010, 2012.
- [23] SALVINI, V. R.; INNOCENTINI, M. D. M.; PANDOLFELLI, V. C. Influência das condições de processamento cerâmico na resistência mecânica e na permeabilidade dos filtros de Al₂O₃ -SiC. **Cerâmica**, v.48, n.307, p.121-125, 2002.
- [24] WANG, Y. H.; CHENG, J. G.; LIU, X. Q.; MENG, G. Y.; DING, Y. W. Preparation and sintering of macroporous ceramic membrane support from titania sol-coated alumina powder. **Journal of the American Ceramic Society**, v.91, n.3, p.825-830, Mar 2008.

- [25] VAKIFAHMETOGLU, C.; COLOMBO, P.; CARTURAN, S. M.; PIPPEL, E.; WOLTERSDORF, J. Growth of One-Dimensional Nanostructures in Porous Polymer-Derived Ceramics by Catalyst-Assisted Pyrolysis. Part II: Cobalt Catalyst. **Journal of the American Ceramic Society**, v.93, n.11, p.3709-3719, Nov 2010.
- [26] VAKIFAHMETOGLU, C.; PIPPEL, E.; WOLTERSDORF, J.; COLOMBO, P. Growth of One-Dimensional Nanostructures in Porous Polymer-Derived Ceramics by Catalyst-Assisted Pyrolysis. Part I: Iron Catalyst. **Journal of the American Ceramic Society**, v.93, n.4, p.959-968, Apr 2010.
- [27] TAY, K. W.; FU, Y. P.; HUANG, Q. F.; JANG, F. H. Effect of Bi_2O_3 additives on sintering and microwave dielectric behavior of $\text{La}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ ceramics. **Ceramics International**, v.36, n.4, p.1239-1244, May 2010.
- [28] AKHTAR, F.; VASILIEV, P. O.; BERGSTROM, L. Hierarchically Porous Ceramics from Diatomite Powders by Pulsed Current Processing. **Journal of the American Ceramic Society**, v.92, n.2, p.338-343, Feb 2009.
- [29] ALLEN, N.; EDGE, M.; VERRAN, J.; STRATTON, J.; MALTBY, J.; BYGOTT, C. Photocatalytic titania based surfaces: Environmental benefits. **Polymer Degradation and Stability**, v.93, n.9, p.1632-1646, 2008.
- [30] SKORB, E. V.; ANTONOUSKAYA, L. I.; BELYASOVA, N. A.; SHCHUKIN, D. G.; MOHWALD, H.; SVIRIDOV, D. V. Antibacterial activity of thin-film photocatalysts based on metal-modified TiO_2 and $\text{TiO}_2:\text{In}_2\text{O}_3$ nanocomposite. **Applied Catalysis B-Environmental**, v.84, n.1-2, p.94-99, Oct 25 2008.
- [31] YU, J. C.; YU, J.; ZHAO, J. Enhanced photocatalytic activity of mesoporous and ordinary TiO_2 thin films by sulfuric acid treatment. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.36, n.1, p.31-43, 2002.
- [32] BANIJAMALI, S.; AGHAEI, A. R.; YEKTA, B. E. Improving glass-forming ability and crystallization behavior of porous glass-ceramics in $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ system. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.356, n.31-32, p.1569-1575, Jul 1 2010.
- [33] RESTIVO, T. A. G.; MELLO-CASTANHO, S. R. H. Microstructure design by mechanical alloying. **Journal of the European Ceramic Society**, v.30, n.14, p.2991-2996, Oct 2010.
- [34] LYCKFELDT, O.; FERREIRA, J. M. F. Processing of porous ceramics by 'starch consolidation'. **Journal of the European Ceramic Society**, v.18, n.2, p.131-140, 1998.
- [35] COLOMBO, P.; VAKIFAHMETOGLU, C.; COSTACURTA, S. Fabrication of ceramic components with hierarchical porosity. **Journal of Materials Science**, v.45, n.20, p.5425-5455, Oct 2010.
- [36] DO, X.; HOANG, V.; KALIAGUINE, S. MIL-53(Al) mesostructured metal-organic frameworks. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.141, n.1-3, p.135-139, 2011.

- [37] TARIQ, F.; HASWELL, R.; LEE, P. D.; MCCOMB, D. W. Characterization of hierarchical pore structures in ceramics using multiscale tomography. **Acta Materialia**, v.59, n.5, p.2109-2120, Mar 2011.
- [38] TWIGG, M. V.; RICHARDSON, J. T. Fundamentals and applications of structured ceramic foam catalysts. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.46, n.12, p.4166-4177, Jun 6 2007.
- [39] STUDART, A. R.; GONZENBACH, U. T.; TERVOORT, E.; GAUCKLER, L. J. Processing routes to macroporous ceramics: A review. **Journal of the American Ceramic Society**, v.89, n.6, p.1771-1789, Jun 2006.
- [40] BOCCACCINI, A. R.; ROSSETTI, M.; ROETHER, J. A.; ZEIN, S. H. S.; FERRARIS, M. Development of titania coatings on glass foams. **Construction and Building Materials**, v.23, n.7, p.2554-2558, Jul 2009.
- [41] BARG, S.; KOCH, D.; GRATHWOHL, G. Processing and Properties of Graded Ceramic Filters. **Journal of the American Ceramic Society**, v.92, n.12, p.2854-2860, Dec 2009.
- [42] EWAIS, E. M. M.; BARG, S.; GRATHWOHL, G.; GARAMOON, A. A.; MORGAN, N. N. Processing of Open Porous Zirconia via Alkane-Phase Emulsified Suspensions for Plasma Applications. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v.8, n.1, p.85-93, 2011.
- [43] LUYTEN, J.; MULLENS, S.; COOYMANS, J.; DE WILDE, A. M.; THIJS, I.; KEMPS, R. Different methods to synthesize ceramic foams. **Journal of the European Ceramic Society**, v.29, n.5, p.829-832, Mar 2009.
- [44] NAYAK, J. P.; KUMAR, S.; BERA, J. Sol-gel synthesis of bioglass-ceramics using rice husk ash as a source for silica and its characterization. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.356, n.28-30, p.1447-1451, Jun 15 2010.
- [45] FEIL, A. F.; DA COSTA, M. V.; AMARAL, L.; TEIXEIRA, S. R.; MIGOWSKI, P.; DUPONT, J.; MACHADO, G.; PERIPOLLI, S. B. The influence of aluminum grain size on alumina nanoporous structure. **Journal of Applied Physics**, v.107, n.2 Jan 15 2010.
- [46] SCHOTT GLASWERKE (EUA). GREULICH, N.; KIEFER, W.; REHM, V. **Method of producing open-pore sintered glass filters and product**. US4927442, 22 maio 1990.
- [47] DESTEPHEN, J. A.; CHOI, K. J. Modelling of filtration processes of fibrous filter media. **Separations Technology**, v.6, n.1, p.55-67, Feb 1996.
- [48] POKORNY, A.; VICENZI, J.; BERGMANN, C. P. Influence of heating rate on the microstructure of glass foams. **Waste Management & Research**, v.29, n.2, p.172-179, Feb 2011.
- [49] ACKLER, H. D. Healing of lithographically introduced cracks in glass and glass-containing ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v.81, n.12, p.3093-3103, Dec 1998.

[50] HANAFY, G. M.; MADBOULY, S. A.; OUGIZAWA, T.; INOUE, T. Effect of shear history on the morphology and coarsening behaviour of polycarbonate/poly(styrene-co-acrylonitrile) blend. **Polymer**, v.46, n.3, p.705-712, Jan 26 2005.

[51] SONG, S.; TORKELOSON, J. M. Coarsening effects on the formation of microporous membranes produced via thermally induced phase separation of polystyrene-cyclohexanol solutions. **Journal of Membrane Science**, v.98, p.209-222, 1995.

[52] GERMAN, R. M. **Sintering theory and practice**. New York: John Wiley & Sons, 1996p.